

PCT/JP2004/010868

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

23.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

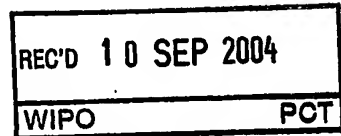
2003年 7月24日

出願番号
Application Number:
[ST. 10/C]:

特願2003-278950
[JP2003-278950]

出願人
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社
和光純薬工業株式会社

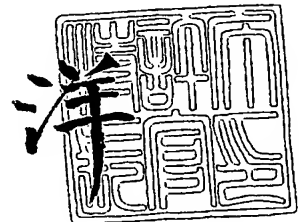


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3076451

【書類名】 特許願
【整理番号】 A31402J
【提出日】 平成15年 7月24日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08F220/18
G02B 1/04

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
【氏名】 佐々木 広樹

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
【氏名】 山田 耕三郎

【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県川越市大字的場 1 6 3 3 和光純薬工業株式会社 化成品
研究所
【氏名】 前沢 典明

【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県川越市大字的場 1 6 3 3 和光純薬工業株式会社 化成品
研究所
【氏名】 伊藤 伸浩

【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県川越市大字的場 1 6 3 3 和光純薬工業株式会社 化成品
研究所
【氏名】 無藤 和重

【特許出願人】
【識別番号】 000005201
【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【特許出願人】
【識別番号】 000252300
【氏名又は名称】 和光純薬工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 110000109
【氏名又は名称】 特許業務法人特許事務所サイクス
【代表者】 今村 正純

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 170347
【納付金額】 21,000円

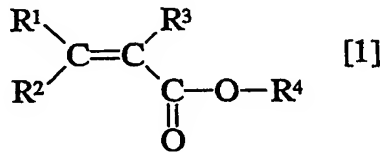
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0205141

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

下記一般式〔1〕で表される重水素化（メタ）アクリル酸エステル化合物。

【化 1】



（式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して軽水素原子又は重水素原子を表し、 R^3 は軽水素原子、重水素原子又はメチル基 {但し、該メチル基の 3 つの水素原子は各々独立して軽水素原子又は重水素原子である} を表し、 R^4 はノルボルナン環と炭素数 5～7 の炭化水素環との縮合環からなる基であり、当該基が有する水素原子の少なくとも 1 つが重水素原子である。）

【請求項 2】

前記炭素数 5～7 の炭化水素環が飽和炭化水素環である請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

前記炭素数 5～7 の炭化水素環が不飽和炭化水素環である請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 4】

前記飽和炭化水素環が、シクロペンタン環、シクロヘキサン環及びノルボルナン環からなる群より選ばれる環である請求項 2 に記載の化合物。

【請求項 5】

前記不飽和炭化水素環が、シクロペンテン環、シクロヘキセン環及びノルボルネン環からなる群より選ばれる環である請求項 3 に記載の化合物。

【請求項 6】

前記一般式〔1〕で表される化合物が有する水素原子の 20% 以上が重水素原子である請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 7】

前記一般式〔1〕で表される化合物が有する水素原子の 40% 以上が重水素原子である請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 8】

前記一般式〔1〕で表される化合物が有する軽水素原子が 15 個以下である請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 9】

R^4 で表される基が有する水素原子の 10% 以上が重水素原子である請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 10】

R^4 で表される基が有する軽水素原子が 12 個以下である請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の化合物。

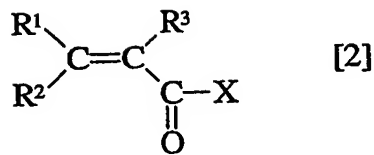
【請求項 11】

前記一般式〔1〕における R^4 で表される基が、トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕デシル基であって、当該基中の水素原子の少なくとも 1 つが重水素原子である請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 12】

有する水素原子の少なくとも 1 つが重水素原子であるノルボルナン環と炭素数 5～7 の炭化水素環との縮合環からなるアルコールと、下記一般式〔2〕：

【化 2】



(式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して軽水素原子又は重水素原子を表し、 R^3 は軽水素原子、重水素原子又はメチル基 {但し、該メチル基の 3 つの水素原子はそれぞれ独立して軽水素原子又は重水素原子である} を表し、 X はハロゲン原子、ヒドロキシル基又はアルコキシ基を表す) で表される化合物とを反応させる、請求項 1 に記載の化合物の製造方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 項に記載の化合物を含有する重合性組成物を重合させてなる重合体。

【請求項 1 4】

重合体が有する水素原子の 50% 以上が重水素原子である請求項 1 3 に記載の重合体。

【請求項 1 5】

請求項 1 3 または 1 4 に記載の重合体を含む領域を有する光学部材。

【請求項 1 6】

重水素化率 0% の同一構造を有する重合体と比較して 910 nm における吸光度が 50% 以下である請求項 1 5 に記載の光学部材。

【書類名】明細書

【発明の名称】重水素化（メタ）アクリル酸エステル、その製造法、その重合体、及び光学部材

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な重水素化（メタ）アクリル酸エステル化合物、特に耐熱性や透明性に優れた光ファイバ用ポリマーの原料として有用な、重水素化（メタ）アクリル酸エステル化合物及びこれを用いて得られるポリマーに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、一般的な光ファイバ用ポリマーとして、重水素化メタクリル酸メチルと種々の重水素化（メタ）アクリル酸エステルとの共重合体が用いられているが、実用上多くの問題が残されている。例えば、重水素化率の低い重水素化（メタ）アクリル酸エステルと重水素化メタクリル酸メチルとを共重合させて得られるポリマー（特許文献1）は、重水素化（メタ）アクリル酸エステル中にC-H結合が依然多く存在しており、該化合物を用いて得られるポリマーの透明性が悪く、また光伝送損失が大きくなる。従って、このようなポリマーは大容量高速伝送システムに使用される光ファイバ原料として好ましいものとはいえない。

【0003】

また、例えば、重水素化（メタ）アクリル酸ノルボルニルと重水素化メタクリル酸メチルとを共重合させて得られるポリマー（特許文献1）は、自動車エンジン等に使用する等の過酷な条件下で使用する光ファイバの原料としては、耐熱性が不十分である。

【0004】

一方、重水素化されていないメタクリル酸エステル化合物と重水素化メタクリル酸メチルとの共重合体を主体とするポリマーを、光ファイバの原料として使用することも試みられている。中でも、例えば、メタクリル酸シクロヘキシル系化合物、メタクリル酸ボルニル、メタクリル酸フェンチル、メタクリル酸メンチル等の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルを、重水素化メタクリル酸メチルと共重合させて得られるポリマー（特許文献2及び3）は、上記と同様、脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステル中にC-H結合が多く存在しているため、該化合物を用いて得られるポリマーは使用に適した光源波長が限定されるため大容量高速伝送システムに使用される光ファイバ原料として好ましいものとはいえない。

【0005】

また、重水素化されているまたは重水素化されていない（メタ）アクリル酸アダマンチル或いはその誘導体を、重水素化メタクリル酸メチルと共重合させて得られるポリマー（特許文献3及び4）は、ある程度の耐熱性があるといえるが、その原料モノマーである（メタ）アクリル酸アダマンチル或いはその誘導体の合成に必要なアダマンチル骨格を有する化合物が極めて高価なものであることから、工業的生産にこれを使用することは不利であり、このような原料モノマーを用いて得られるポリマーはコスト面で実用的でないという問題を有している。

【0006】

このような状況から、重水素化メタクリル酸メチルと共重合することにより、高温環境等の過酷な条件下でも使用し得る耐熱性を有し、且つ透明性に優れ、光伝送損失の少ない大容量高速伝送システム用光ファイバの原料ポリマーとなる、工業的に安価で実用的な重水素化モノマー化合物の創製が望まれている。

【特許文献1】特開昭63-130563号公報

【特許文献2】特開昭60-098407号公報

【特許文献3】特開昭60-125807号公報

【特許文献4】特開平9-235322号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明は、上記した如き状況に鑑み為されたもので、工業的に安価に製造可能で、且つ重水素化率の高い重水素化（メタ）アクリル酸エステル及びこれを用いて得られるポリマーを提供することを課題とする。また、本発明は、高温環境下等の過酷な条件下でも使用し得る、耐熱性及び透明性に優れた光ファイバ用の原料として使用可能な、重水素化モノマー化合物及びポリマーを提供することを課題とする。

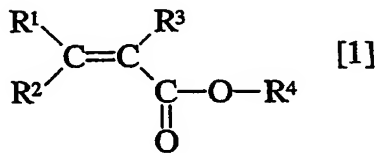
【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明は、前記課題を解決するため、下記一般式〔１〕

【0009】

【化 1】



【0 0 1 0】

(式中、 R^1 及び R^2 は夫々独立して軽水素原子又は重水素原子を表し、 R^3 は軽水素原子、重水素原子又はメチル基「但し、該メチル基の3つの水素原子は夫々独立して軽水素原子又は重水素原子である」を表し、 R^4 はノルボルナン環と炭素数5~7の炭化水素環との縮合環からなる基であり、当該基が有する水素原子の少なくとも1つが重水素原子である。)で表される化合物を提供する。

【0 0 1 1】

前記炭素数 5 ～ 7 の炭化水素環が飽和炭化水素環であっても、不飽和炭化水素環であってもよく、飽和炭化水素環としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環及びノルボルナン環からなる群より選ばれる環；不飽和炭化水素環としては、シクロペンテン環、シクロヘキセン環及びノルボルネン環からなる群より選ばれる環が挙げられる。また、前記一般式 [1] で表される化合物が有する水素原子の 20 % 以上（より好ましくは 40 % 以上）が重水素原子であるのが好ましい。また、本発明の態様として、前記一般式 [1] で表される化合物が有する軽水素原子が 15 個以下である前記化合物； R^4 で表される基が有する水素原子の 10 % 以上が重水素原子である前記化合物； R^4 で表される基が有する軽水素原子が 12 個以下である前記化合物；前記一般式 [1] における R^4 で表される基が、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デシル基であって、当該基中の水素原子の少なくとも 1 つが重水素原子である前記化合物；が提供される。

【 0 0 1 2 】

また、別の観点から、本発明によって、前記一般式〔1〕で表される化合物を含有する重合性組成物を重合させてなる重合体；重合体が有する水素原子の50%以上が重水素原子である前記重合体；前記重合体を含む領域を少なくとも有する光学部材；および重水素化率0%の重合体と比較して910nmにおける吸光度が50%以下である前記光学部材；が提供される。

【0 0 1 3】

なお、本明細書において、「水素原子」とは軽水素原子及び重水素原子を総称するものであり、重水素原子とはジウテリウム (D) 又はトリチウム (T) を意味する。

【発明の効果】

【0014】

以上述べた如く、本件発明によって得られる化合物は重水素化率が高く、その原料が安価であることからコスト面で工業的に有利に使用し得る。また、重水素化メタクリル酸メ

チルをはじめとする各種モノマーと共重合させることにより、高温環境等の過酷な条件下でも使用し得る耐熱性を付与し、透明性に優れ光伝送損失の少ない、大容量高速伝送システム等に使用可能な光ファイバ用の原料ポリマーを得ることが可能となる。

【発明の実施の形態】

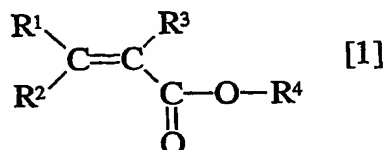
【0015】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明は、下記一般式〔１〕で表される化合物に関する。

【0 0 1 6】

【化2】



【 0 0 1 7 】

式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して軽水素原子又は重水素原子を表し、 R^3 は軽水素原子、重水素原子又はメチル基（但し、該メチル基の3つの水素原子は各々独立して軽水素原子又は重水素原子である）を表し、 R^4 はノルボルナン環と炭素数5～7の炭化水素環との縮合環からなる基であり、当該基が有する水素原子の少なくとも1つが重水素原子である。

【0018】

【0018】
前記式中、 R^1 及び R^2 は、いずれか一方が重水素原子であるのが好ましく、 R^1 及び R^2 の両方が重水素原子であるのがより好ましい。

【0019】

【0019】
前記式中、 R^3 が水素原子を表す場合には、それが重水素原子であるが好ましく、 R^3 がメチル基を表す場合には、該メチル基の3つの水素原子のうち、少なくとも1つが重水素原子であるのが好ましく、少なくとも2つが重水素原子であるのがより好ましく、3つの水素原子全てが重水素原子であるのがさらに好ましい。尚、 R^3 は、3つ全ての水素原子が重水素化されたメチル基であることが最も好ましい。

【0 0 2 0】

前記式中、ノルボルナン環と縮合して R^4 で表される基を形成する、炭素数5～7の炭化水素環としては、例えば飽和炭化水素環、不飽和炭化水素環等が挙げられ、それらは架橋されていてもよい。

前記飽和炭化水素環の具体例としては、例えばシクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、ノルボルナン環、トリシクロ〔2. 2. 1. 0〕ヘプタン環等が挙げられ、中でもシクロペンタン環、シクロヘキサン環、ノルボルナン環が好ましく、特にシクロペンタン環が好ましい。

また、前記不飽和炭化水素環の具体例としては、例えばシクロペンテン環、シクロペンタジエン環、シクロヘキセン環、1, 4-シクロヘキサジエン環、1, 3-シクロヘキサジエン環、ノルボルネン環、2, 5-ノルボルナンジエン環等が挙げられ、中でもシクロペンテン環、シクロヘキセン環、ノルボルネン環が好ましく、特にシクロペンテン環が好ましい。

【0 0 2 1】

【0021】
 R^4 で表される基としては、ノルボルナン環と飽和炭化水素環が縮合されて得られる基が好ましく、中でもトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕デシル基、トリシクロ〔6. 2. 1. 0^{2,7}〕ウンデシル基、テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}〕ドデシル基がより好ましく、その中でもトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕デシル基が特に好ましい。

【0022】

上記した如き R^4 で表される基において、当該基が有する水素原子のうちの少なくとも 1 つが重水素原子であればよいが、当該基が重水素原子をより多く有していることが好ましい。 R^4 で表される基が有する水素原子のうちの重水素原子の割合は、好ましくは 10% 以上、より好ましくは 20% 以上、さらに好ましくは 40% 以上であり、また、当該基が有する軽水素原子は、好ましくは 12 個以下、より好ましくは 10 個以下、さらに好ましくは 9 個以下である。

【0023】

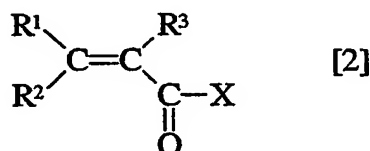
また、一般式 [1] で表される化合物が有する水素原子のうちの重水素原子の割合は、好ましくは 20% 以上、より好ましくは 40% 以上、さらに好ましくは 50%、さらにより好ましくは 60% 以上、特に好ましくは 65% 以上であり、また、当該化合物が有する軽水素原子は、好ましくは 15 個以下、より好ましくは 13 個以下、さらに好ましくは 11 個以下、さらにより好ましくは 9 個以下である。

【0024】

本発明の前記一般式 [1] で表される化合物は、例えば下記一般式 [2]

【0025】

【化3】



(式中、X はハロゲン原子、ヒドロキシル基又はアルコキシ基を表し、 R^1 、 R^2 及び R^3 は前記一般式 [1] 中のそれぞれと同義である) で表される化合物と、例えば下記一般式 [3]

【0026】

【化4】



(式中、 R^4 は前記一般式 [1] 中と同義である) で表される化合物とを反応させることにより合成することができる。

【0027】

上記一般式 [2] において、X で表されるハロゲン原子としては、例えば塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、中でも塩素原子、臭素原子が好ましく、特に塩素原子が好ましい。

【0028】

また、X で表されるアルコキシ基としては、直鎖状でも分枝状でも或いは環状でもよく、好ましくは炭素数 1~4、より好ましくは 1~2、さらに好ましくは 1 のものが挙げられ、具体的には、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、シクロプロピル基等が挙げられる。

【0029】

上記一般式 [2] で表される化合物としては、 R^1 、 R^2 及び R^3 で表される基が有する水素原子のうち、重水素原子の割合が大きい程好ましく、全ての水素原子が重水素原子であることが最も好ましい。尚、X がヒドロキシル基又はアルコキシ基である場合、これらの基が有する水素原子は軽水素原子であっても重水素原子であってもよい。

【0030】

上記一般式 [2] で表される化合物は、例えば特開昭 63-130563 号公報 (特許

文献1)等に記載の公知の方法に従って得ることができる。即ち、一般式〔2〕で表される化合物が有する水素原子の全て或いは一部が軽水素原子である化合物を、アルカリ土類金属塩及び重合禁止剤（重合防止剤）の存在下、重水中で反応させればよい。

【0031】

また、水素原子が軽水素原子であるアクリル酸或いはその酸ハロゲン化物が有する炭素-炭素二重結合が、炭素-炭素三重結合に置き換わった化合物を、水酸化カルシウムの存在下、重水等の重水素化された溶媒中で反応させて、該三重結合を形成する炭素原子に直結した水素原子を重水素化し、さらにこれをリンドラー触媒の存在下で重水素ガスと反応させて三重結合を二重結合に還元すると同時に、得られる二重結合を形成する炭素原子に直結する水素原子を全て重水素化するという方法を用いて、一般式〔2〕で表される化合物を合成することもできる。尚、この方法により得られる化合物は、一般式〔2〕で表される化合物のうちの R^1 、 R^2 及び R^3 が全て重水素原子であるものである。

【0032】

一般式〔3〕で表される化合物は、例えば一般式〔3〕中の R^4 で表される基が有する水素原子が全部又は一部軽水素原子である化合物を、軽水素ガス雰囲気下、パラジウム触媒を用いて重水と反応させることによって得ることができる。

【0033】

本発明の一般式〔1〕で表される化合物のうち、 R^4 がノルボルナン環と炭素数5～7の飽和炭化水素環との縮合環からなる基であるものを得るには、一般式〔3〕で表される化合物のうち、 R^4 がノルボルナン環と炭素数5～7の飽和炭化水素環との縮合環からなる基であるものと、一般式〔2〕で表される化合物とを反応させればよい。

また、本発明の一般式〔1〕で表される化合物のうち、 R^4 がノルボルナン環と炭素数5～7の飽和炭化水素環との縮合環からなる基であるものを得るには、一般式〔3〕で表される化合物のうち、 R^4 が前記飽和炭化水素環に対応する不飽和炭化水素環とノルボルナン環との縮合環である化合物を原料として用い、一旦該化合物が有する不飽和炭化水素環の不飽和結合を還元してから、一般式〔2〕で表される化合物と反応させて製造してもよい。尚、不飽和炭化水素環の不飽和結合を還元する際、重水素ガスを用いて還元を行えば、 R^4 で表される基の軽水素原子の重水素化と不飽和結合の還元とを同時に行うことができる。

【0034】

本発明の一般式〔1〕で表される化合物を得る際、一般式〔2〕中のXがハロゲン原子である化合物を用いる場合には、適当な塩基を用い、所望により適当な溶媒中で、前記一般式〔3〕で表される化合物と反応させてもよい（以下、「第一の態様」という）。第一の態様において、一般式〔3〕で表される化合物の使用量は、一般式〔2〕で表される化合物に対して、好ましくは0.8～1000倍モル、より好ましくは0.8～100倍モル、さらに好ましくは0.8～50倍モル、さらにより好ましくは0.8～10倍モルである。

【0035】

第一の態様において使用される塩基としては、酸ハロゲン化物とアルコールとの一般的なエステル化反応に使用できるものが挙げられ、具体的には、例えばトリエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ピペリジン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、N-メチルモルホリン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、トリ-n-ブチルアミン等の有機アミン類；例えば水素化ナトリウム、n-ブチルリチウム等のアルカリ金属化合物類；等が挙げられる。

第一の態様において、塩基の使用量は、使用する一般式〔2〕で表される化合物に対して、好ましくは1～50倍モル、より好ましくは1～20倍モル、さらに好ましくは1～5倍モルである。

【0036】

第一の態様において、所望により用いられる反応溶媒としては、例えばジエチルエーテ

ル、ジイソプロピルエーテル、エチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジメトキシエタン等のエーテル類；例えばクロロメタン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；例えばn-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類；例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類；例えばアセトニトリル等のニトリル類；例えばN, N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；等が挙げられ、これらはそれぞれ単独でも或いは二種以上適宜組み合わせ用いてもよい。

第一の態様において、反応溶媒の使用量は、一般式〔2〕で表される化合物に対して、好ましくは0～100倍体積、より好ましくは0～50倍体積、さらに好ましくは0～20倍体積となる量である。

【0037】

第一の態様において、反応温度は、好ましくは-20～200℃、より好ましくは-20～100℃、さらに好ましくは-10～70℃である。また、反応時間は、好ましくは0.5～200時間、より好ましくは0.5～36時間、さらに好ましくは0.5～12時間である。

【0038】

また、本発明の一般式〔1〕で表される化合物を得る際、一般式〔2〕におけるXがヒドロキシル基である化合物を用いる場合には、これを適当な脱水縮合剤を用いるかまたは適当な酸触媒を用いて、所望により適当な溶媒中で一般式〔3〕で表される化合物と反応させてもよい（以下、前者を「第二の態様」、後者を「第三の態様」という）。

【0039】

前記第二および第三の態様において、一般式〔3〕で表される化合物の使用量は、一般式〔2〕で表される化合物に対して、好ましくは0.8～1000倍モル、より好ましくは0.8～100倍モル、さらに好ましくは0.8～50倍モル、よりさらに好ましくは0.8～10倍モルである。

【0040】

前記第二の態様において、使用可能な脱水縮合剤としては、例えば一般に脱水縮合剤として使用されるものであればよく、例えば五酸化二リン、無水塩化亜鉛等の無機脱水剤類；例えばジシクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピルカルボジイミド)塩酸塩等のカルボジイミド類；例えばポリリン酸、無水酢酸、カルボニルジイミダゾール、p-トルエンスルホンクロライド；等が挙げられ、その使用量は、一般式〔3〕で表される化合物に対して好ましくは1～50倍モル、より好ましくは1～30倍モル、さらに好ましくは1～10倍モルである。

【0041】

前記第二の態様において、所望により用いられる反応溶媒としては、例えばジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジメトキシエタン等のエーテル類；例えばアセトン、ジメチルケトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、2-ヘキサノン、t-ブチルメチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；例えばクロロメタン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；例えばn-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類；例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類；例えばアセトニトリル等のニトリル類；例えばN, N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；等が挙げられ、これらは夫々単独でも或いは二種以上適宜組み合わせ用いてもよい。

第二の態様において、反応溶媒の使用量は、一般式〔2〕で表される化合物に対して、好ましくは0～100倍体積、より好ましくは0～50倍体積、さらに好ましくは0～20倍体積である。

【0042】

第二の態様において、反応温度は、好ましくは-20～100℃、より好ましくは-2

0～80℃、さらに好ましくは-10～50℃である。また、反応時間は、好ましくは0.5～200時間、より好ましくは0.5～36時間、さらに好ましくは0.5～12時間である。

【0043】

第三の態様において、酸触媒としては、例えば塩酸、硫酸、無水リン酸等の鉱酸類、p-トルエンスルホン酸、エタンスルホン酸等の有機酸類；例えば三フッ化ホウ素エーテラート等のルイス酸；等が挙げられる。

第三の態様において、酸触媒の使用量は、一般式〔2〕で表される化合物に対して、好ましくは0.01～0.5倍モル、より好ましくは0.01～0.2倍モル、さらに好ましくは0.01～0.1倍モルである。

【0044】

第三の態様において、所望により用いられる反応溶媒としては、例えばジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタン等のエーテル類；例えばクロロメタン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；例えばn-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類；等が挙げられ、これらはそれぞれ単独でも或いは二種以上適宜組み合わせて用いてもよい。

第三の態様において、反応溶媒の使用量は、一般式〔2〕で表される化合物に対して、好ましくは0～100倍体積、より好ましくは0～50体積、さらに好ましくは0～20体積である。

【0045】

第三の態様において、反応温度は、好ましくは0～200℃、より好ましくは20～200℃、さらに好ましくは20～150℃である。また、反応時間は、好ましくは0.5～200時間、より好ましくは0.5～36時間、さらに好ましくは0.5～12時間である。

【0046】

さらにまた、本発明の一般式〔1〕で表される化合物を得る際、一般式〔2〕中のXがアルコキシ基である化合物を用いる場合には、これを適当な酸又は塩基触媒を用い、所望により適当な溶媒中で一般式〔3〕で表される化合物とエステル交換反応させてもよい（以下、「第四の態様」という）。

【0047】

第四の態様において、一般式〔3〕で表される化合物の使用量は、一般式〔2〕で表される化合物に対して、好ましくは0.8～1000倍モル、より好ましくは0.8～100倍モル、さらに好ましくは0.8～50倍モル、さらにより好ましくは0.8～10倍モルである。

【0048】

第四の態様において使用可能な酸又は塩基触媒としては、エステルとアルコールの一般的なエステル交換に使用されるものが挙げられ、酸触媒の具体例としては、例えば硫酸、p-トルエンスルホン酸等が挙げられる、塩基触媒の具体例としては、例えばカリウムt-ブトキシド、ナトリウムメトキシド等が挙げられる。

【0049】

第四の態様において、所望により用いられる反応溶媒としては、例えばジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタン等のエーテル類；例えばクロロメタン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；例えばn-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類；例えばアセトニトリル等のニトリル類；例えばN,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；等が挙げられ、これらは夫々単独でも或いは二種以上適宜組み合わせて用いてもよい。

第四の態様において、反応溶媒の使用量は、一般式〔2〕で表される化合物に対して、好ましくは0～100倍体積、より好ましくは0～50倍体積、さらに好ましくは0～20倍体積である。

【0050】

第四の態様において、反応温度は、好ましくは0～200℃、より好ましくは20～200℃、さらに好ましくは20～150℃である。また、反応時間は、通常0.5～200時間であるのが好ましく、0.5～36時間であるのがより好ましく、0.5～12時間であるのがさらに好ましい。

【0051】

尚、上記した如き、一般式〔2〕で表される化合物と一般式〔3〕で表される化合物の種々の反応（上記第一～第四の態様を含む）において、反応液から本発明の一般式〔1〕で表される化合物を精製する際には、一般式〔1〕で表される化合物がその分子中に重合性二重結合を有していることから、重合禁止剤を使用して該化合物が重合しないようにすることが好ましい。

【0052】

重合禁止剤としては、一般的に重合禁止剤（重合防止剤）として使用されるものであればよく、具体的には、例えばp-メトキシフェノール、t-ブチルカテコール、ブチルヒドロキシトルエン、テトラキス〔メチレン3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン（商品名：イルガノックス1010）等のフェノール系化合物、例えばヒドロキノン、2,5-ビス（1,1,3,3-テトラメチルブチル）ヒドロキノン、2,5-ビス（1,1-ジメチルブチル）ヒドロキノン等のヒドロキノン系化合物、例えばN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンのアルミニウム塩等のニトロソアミン系化合物、無機塩として臭化リチウム等が挙げられる。尚、重合禁止剤の使用量は、一般式〔1〕で表される化合物の重量に対して好ましくは10～10000ppm、より好ましくは100～500ppmとなる量である。本発明の化合物を光ファイバ用途とする場合、残留する重合禁止剤は、損失悪化、特に高温時の着色に伴う損実悪化が懸念される。そのため、蒸留やカラムによる吸着などの既知の方法で除くことができる。重合禁止剤、例えばテトラキス〔メチレン3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン等を好ましく用いることができる。また、その除去の目安としては、残留量がモノマーに対する質量換算で50ppm以下、好ましくは10ppm以下、より好ましくは5ppm以下である。

【0053】

本発明の一般式〔1〕で表される化合物は、分子中に重合性二重結合を有していることから、それを単独で或いは種々のモノマーと共に重合反応に付すことにより、容易にホモポリマー或いは種々のコポリマーが得られる。具体的には、本発明の前記一般式〔1〕で表される化合物とともに、該化合物が硬化可能な範囲で種々の添加剤を含有する重合性組成物を調製し、該組成物を重合することによって、種々の組成の重合体を得ることができる。重合方法によっては、前記化合物単独でも重合性組成物を構成し得るが、重合条件や得られる重合体の物性を調整するために、重合開始剤および連鎖移動剤をはじめとする各種添加剤を任意に添加して構成することができる。

【0054】

本発明の一般式〔1〕で表される化合物は、 R^1 、 R^2 及び R^3 で表される基が有する水素原子の一部または全部を重水素化するだけでなく、 R^4 で表される基が有する水素原子をも重水素化されていることから、これを重合して得られたポリマーは、 R^4 で表される基が有する水素原子が全て軽水素原子である化合物に比べ特定波長領域における透明性に優れている。尚、一般式〔1〕で表される化合物が有する水素原子のうちの重水素原子の割合（重水素化率）が高くなるにつれ、該化合物を重合して得られるポリマーの特定波長領域における透明性は向上する。なお、本明細書において、前記一般式〔1〕で表される化合物もしくは該化合物を重合させてなる重合体が有する水素原子のうち重水素原子に置

換された比率を重水素化率とする。また、重水素化率 0% とは、化合物もしくは重合体の有する水素原子がすべて軽水素からなることを意味する。なお、重水素の天然存在比は 0.015% のため重水素置換を行わない化合物の重水素化率は 0% と見なすことができる。

【0055】

本発明の一般式 [1] で表される化合物の一種或いは二種以上を重合して得られるポリマーのガラス転移温度（以下、 T_g と略記する場合がある。）は、耐熱性を要求される用途の場合には 150～180℃ となる様に調整することが好ましく、より好ましくは 170～180℃ である。

【0056】

本発明の一般式 [1] で表される化合物（以下、「本発明の化合物」という場合がある）は、従来用いられていた、重水素化されたアダマンチル基を有するメタクリル酸エステル化合物と同等あるいはそれ以上のガラス転移温度（ T_g 値）を有しているものの、従来の重水素化されたアダマンチル基を有するメタクリル酸エステル化合物に比べ、その原料が安価であるため、極めて低コストでの製造が可能となることから、工業的に有利に使用し得る化合物であるといえる。

【0057】

上記した如き本発明の化合物は、反応機構や物質代謝などを調査する際の標識化合物として有用であり、またこれを重合あるいは他のモノマーと共重合して得られるポリマーは、例えば、光学部材、レジスト材料、光データ記録媒体などに有用であり、その優れた透明性を生かした透明性製品等にも利用可能である。本発明の化合物を用いることによって得られる光学部材には、例えば、光導性素子類、スチールカメラ用、ビデオカメラ用、望遠鏡用、眼鏡用、プラスチックコンタクトレンズ用、太陽光集光用等のレンズ類、凹面鏡等が挙げられる。光導性素子類、レンズ類に用いられるのが好ましい。

【0058】

以下は、本発明の化合物の実施態様の一つである光学部材について光ファイバを例として説明する。本実施の形態は、本発明の化合物を重合性モノマーとして使用した重合体を含む領域を有する光ファイバに関する。本実施の形態には、前記重合体を含む領域の屈折率が均一である態様と、分布を持つ態様とがある。その分布構造に応じて、ステップインデックス型プラスチック光ファイバ（SI 型 POF）、マルチステップインデックス型プラスチック光ファイバ（MSI 型 POF）、グレーデッドインデックス型プラスチック光ファイバ（GI 型 POF）と称され、分類されるが、本発明の化合物はいずれの態様のファイバであってもよい。この中でも、GI 型 POF への適用が帯域の観点から最も好ましい。MSI や GI において、屈折率を付与する方法として、ドーパントを加える、或いは、屈折率の異なるポリマーを組み合わせる方法が知られている。本発明の重合体を光学部材、特に光ファイバに用いる場合には重合体は透明ポリマーであることが好ましい。

【0059】

なお、本明細書において、「透明ポリマー」とは、利用する波長においてその光線透過率が 50% 以上、好ましくは 70% 以上、特に好ましくは 90% 以上であるポリマーをいうものとする。なお、専ら特定波長域において用いる場合は、全波長領域において光線透過率が高いことは必要ではない。

【0060】

特に、前記一般式 [1] で表される化合物を単独重合させた、または他の重合性モノマーと共重合させたポリマーを、光ファイバとして用いると、C-H 4 倍音に帰属される約 910 nm の吸収を顕著に減少させることができる。市販されている光源である 850 nm の光源（VCSEL）用の光ファイバでは、該光ファイバの 910 nm の吸収の裾が伝送損失に影響を与える場合がある。前記ポリマーからなる光ファイバは、約 910 nm の吸収が顕著に小さいので、その影響も少なく、伝送損失を格段に軽減させることができる。前記ポリマーの波長 910 nm の吸収の吸光度は、同一構造を有する重水素化率 0% の重合体と比較して、50% 以下であるのが好ましい。

【0061】

本発明の化合物の単独重合、もしくは本発明の化合物と不飽和エチレン性モノマーとの共重合することによって、光ファイバの材料として使用可能な透明性ポリマーを製造することができる。本発明の化合物と共重合可能な不飽和エチレン性モノマーとしては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、マレイミド類、ビニルエステル類、ビニルケトン類、アリル化合物、オレフィン酸、ビニルエーテル類、N-ビニルアミド類、ビニル異節環化合物、マレイン酸エステル類、イタコン酸エステル類、フマル酸エステル類、クロトン酸エステル類などがある。中でも、(メタ)アクリル酸エステル類が好ましく、メタクリル酸エステル類がより好ましく、メチルメタクリレートが特に好ましい。また、ポリマーの透明性の観点から、これらの不飽和エチレン性モノマーは重水素化されているのが好ましい。特に、本発明の化合物と重水素化メチルメタクリレートとを共重合することによって得られるコポリマーは、光ファイバ用のポリマーとして非常に有用である。なお、共重合比は目的とする特性値、用いる共重合モノマーの種類に応じて、適切な値に調整することができる。

【0062】

該透明性ポリマーを調製する際には、目的とする光学部材に合わせて、公知の重合開始剤、連鎖移動剤を用いて適当な分子量に調整することが可能である。好ましい開始剤、連鎖移動剤は国際公開W003/19252号公報に記載のパーオキサイド系化合物や、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブタン)、2, 2'-アゾビス(2-メチルペンタン)、2, 2'-アゾビス(2, 3-ジメチルブタン)、2, 2'-アゾビス(2-メチルヘキサン)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルペンタン)、2, 2'-アゾビス(2, 3, 3-トリメチルブタン)、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、3, 3'-アゾビス(3-メチルペンタン)、3, 3'-アゾビス(3-メチルヘキサン)、3, 3'-アゾビス(3, 4-ジメチルペンタン)、3, 3'-アゾビス(3-エチルペンタン)、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ジエチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ジ-tert-ブチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などのアゾ系化合物が挙げられる。なお、重合開始剤は勿論これらに限定されるものではなく、2種類以上を併用して用いることができる。重合体の分子量としては、機械特性や透明性などの各物性をバランスよく満足させるために重量平均分子量で10000~1000000の範囲とすることが好ましい。重合法も溶液重合、懸濁重合、塊状重合、乳化重合などを公知の重合法を採用でき、透明性の観点からは塊状重合がもっとも好ましい。さらに、屈折率調整成分を添加して屈折率を調整することも可能であり、界面ゲル重合法を利用すれば、所望の方向に沿って屈折率分布を付与することも可能である。

【0063】

屈折率調整成分は、これを添加することにより重合性組成物のみからなる重合体に、それが元々有する屈折率と異なる屈折率を付与する成分であり、低分子化合物であっても高分子化合物であってもよい。その屈折率差(屈折率調整成分を添加することによって生じる屈折率差)は、0.005以上であるのが好ましい。屈折率調整成分は、これを含有する重合体が無添加の重合体と比較して、屈折率が高くなる性質を有するものを用いるのが好ましい。また、屈折率調整成分は重合性化合物であってもよく、重合性化合物が屈折率調整成分の場合は、これを共重合成分として含む共重合体がこれを含まない重合体と比較して、屈折率が上昇する性質を有するものを用いるのが好ましい。上記性質を有し、重合体と安定して共存可能で、且つ前述の原料である本発明の化合物の重合条件(加熱及び加圧等の重合条件)下において安定であるものを、屈折率調整成分として用いることができる。この屈折率調整成分をポリマー中に添加することにより、用途や目的に応じて屈折率の値や分布の形態を所望の値に調整することができる。例えば、国際公開W003/19252号公報、特開2003-75656号公報、特開2003-149463号公報に

記載の方法によれば、コア部の屈折率が分布する様に形成することができ、得られる光学部材は広い伝送帯域を有する屈折率分布型プラスチック光学部材となる。

【0064】

前記屈折率調整成分としては、低分子化合物として、例えば、安息香酸ベンジル (BEN)、硫化ジフェニル (DPS)、リン酸トリフェニル (TPP)、フタル酸ベンジル *n*-ブチル (BBP)、フタル酸ジフェニル (DPP)、ビフェニル (DP)、ジフェニルメタン (DPM)、リン酸トリクレジル (TCP)、ジフェニルスルホキシド (DPSO) などが挙げられる。中でも、BEN、DPS、TPP、及び DPSO が好ましい。前記屈折率調整成分としては、一般式 [1] で表される化合物と共重合可能なモノマーとして、例えば、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、プロモフェニルメタクリレートなどが挙げられる。なお、本発明に用いられる態様においては特にこれらの化合物中に存在する水素原子を重水素原子に置換するのが好ましく、例えば重水素化プロモベンゼンなども広い波長域での透明性を向上させる目的で用いることが出来る。

【0065】

これらの屈折率調整成分の濃度及び分布を調整することによって、屈折率を所望の値に変化させることができるが、その種類や添加量は、用途に応じて適宜選ばれる。屈折率調整成分は、複数種類添加してもよい。

【0066】

本発明の光学材料、部品の製造方法としては、射出成形法、圧縮成形法、マイクロモールド法、フローティングモールド法、ローリングス法、注型法等の公知の成形法を利用することができる。さらに、上記のような成形法により得られた成形品表面に、各種のコーティングを施すことにより、耐湿性、光学特性、耐薬品性、耐磨耗性、曇り止めなどを向上させてもよい。

【実施例】

【0067】

以下に実施例、参考例、比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何等限定されるものではない。

【0068】

(参考例 1: トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-3-エン-8-オールの重水素化)

トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-3-エン-8-オール 45 g 及びパラジウムカーボン (Pd 10%) 22.5 g を重水 (D₂O) 765 mL に懸濁させ、反応系を水素置換した後、油浴中 180℃ で約 48 時間反応させた。反応終了後、反応液に *n*-ヘキサンを加え、触媒を濾去した後、濾液を分液した。得られた有機層の溶媒を減圧留去して、重水素化トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-3-エン-8-オールを 40.7 g 得た (収率 90%)。得られた重水素化物の ¹H-NMR 及び ²H-NMR を測定して構造解析を行ったところ、得られた重水素化物の平均重水素化率は 45% であった。

【0069】

(参考例 2: トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-3-エン-8-オールの重水素化)

窒素気流下、パラジウムカーボン (Pd 5%) 2 g をメタノール 200 mL に懸濁させ、そこに参考例 1 で得られたトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-3-エン-8-オール 39.1 g をメタノール 200 mL に溶解させた溶液を加えた。反応系を重水素で置換した後、室温で 24 時間重水素を導入して反応させた。反応終了後、反応液を濾過し、濾液を減圧留去して、重水素化トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-オール 38.8 g を得た (収率 98%)。得られた重水素化物の ¹H-NMR 及び ²H-NMR を測定して構造解析を行ったところ、得られた重水素化物の平均重水素化率は 52% であった。

【0070】

(参考例 3. トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-オールの重水素化)

トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-オール 20 g 及びパラジウムカーボン (Pd 10%) 4.0 g を重水 (D₂O) 340 mL に懸濁させ、反応系を水素置換した後、油浴中 180℃ で約 24 時間反応させた。反応終了後、反応液に n-ヘキサンを加え、触媒を濾去した後、濾液を分液した。得られた有機層の溶媒を減圧留去して、重水素化トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-オール 12.1 g を得た (収率 61%)。得られた重水素化物の¹H-NMR 及び²H-NMR を測定して構造解析を行ったところ、得られた重水素化物の平均重水素化率は 56% であった。

【0071】

(実施例 1: 本発明の化合物の合成)

参考例 2 で得られた重水素化トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-オール 38.1 g 及びトリエチルアミン 25.3 g をジクロロメタン 120 mL に溶解し、氷冷下、全ての水素原子が重水素化されている塩化メタクリロイル 28.8 g を滴下し、室温で 2 時間反応させた。反応終了後、析出した結晶を濾去し、濾液に p-メトキシフェノールを加えたものを減圧蒸留して、沸点が 103~108℃/2 Torr の重水素化された無色油状トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカンメタクリレート 37.8 g を得た (収率 67%)。得られた重水素化物の¹H-NMR 及び²H-NMR を測定して構造解析を行ったところ、化合物全体の重水素化率は 65.7% であった。この化合物を以下、「WDM-6」という。

【0072】

(実施例 2: ホモポリマーの合成)

実施例 1 で得られた WDM-6 1.0 g にジメチル 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) [和光純薬工業社製、商品名 V-601] 1 mg を添加した後、真空下、70℃ で 6 時間重合反応させた。重合反応終了後、得られた反応液にアセトニトリルを注入して沈殿させ、析出した固体を濾取し、これを減圧乾燥して白色粉末状の重水素化ポリ (トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカンメタクリレート) 0.7 g を得た。得られたポリマーのガラス転移温度は約 175℃ であった。

【0073】

(実施例 3: コポリマーの合成)

実施例 1 で得られた WDM-6 1.0 g と、重水素化メチルメタクリレート (MMA-d₈) 5.0 g とを混合し、ジメチル 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) [和光純薬工業社製、商品名 V-601] 1 mg、ラウリルメルカプタン 1.5 mg を添加した後、真空下 70℃ で、6 時間重合反応させた。重合反応終了後、得られた反応液にメタノールを注入して沈殿させ、析出した固体を濾取し、これを減圧乾燥して白色粉末状の重水素化ポリ (トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカンメタクリレート/メチルメタクリレート) 5.6 g を得た。得られたポリマーの重量平均分子量は、9.5 万、分子量分布は 2.1 であった。ガラス転移温度は約 125℃ であった。

【0074】

(実施例 4~6)

実施例 1 で得られた WDM-6 (全重水素化率 65.7%、側鎖重水素化率 56%) を単独で、または WDM-6 と重水素化メチルメタクリレート (MMA-d₈) とを質量比にして、25/75 と 50/50 の 2 種類のモノマー混合溶液をそれぞれ調製し、重合開始剤としてジメチル 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) をモノマー混合液に対して 0.14 質量%、連鎖移動剤として n-ラウリルメルカプタンをモノマー混合液に対して 0.2 質量% 配合して重合性組成物をそれぞれ調製した。該重合性組成物を窒素にて 5 分間脱気した後、密閉して、70℃ で 24 時間、90℃ で 24 時間、さらに 105℃ で 3 時間重合させてポリマーロッドをそれぞれ作製した。

こうして得られた各ポリマーロッドの両末端をダイヤモンドカッターで切断し、さらに切断表面を光学的な研磨を施し、それぞれ実施例 4~6 とした。実施例 5 および 6 について、近赤外吸収スペクトル測定した。結果を図 1 に示す。

【0075】

(比較例 1)

トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカンメタクリレート (全重水素化率 0%; 以下「TCDMA」という)、重合開始剤としてジメチル-2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) をモノマーに対して 0. 14 質量%、連鎖移動剤として n-ラウリルメルカプタンをモノマー混合液に対して 0. 2 質量% 配合して重合性組成物を調製した。該重合性組成物を窒素にて 5 分間脱気した後、密閉して、70℃で 24 時間、90℃で 24 時間、さらに 105℃で 3 時間重合させてポリマーロッドを得た。

こうして得られたポリマーロッドの両末端をダイヤモンドカッターで切断し、さらに切断表面を光学的な研磨を施し、比較例 1 とした。近赤外吸収スペクトルを測定した。その結果を図 1 にあわせて示す。

【0076】

図 1 に示す近赤外吸収スペクトルの結果より、本発明の化合物 WDM-6 と重水素化メチルメタクリレートとの共重合体からなるポリマーロッドは、重水素化率 0% の化合物を重合して得られたポリマーロッドと比較して、約 730 nm や約 910 nm の C-H 4 倍音の吸収が顕著に小さいことがわかる。このことにより、例えば、WDM-6 のと重水素化メチルメタクリレートとの共重合体を、市販の 850 nm の光源 (VCSEL) 用の光ファイバの材料として用いた場合、910 nm の吸収の裾が伝送損失に影響をほとんど与えず、透明で、伝送損失が小さい光ファイバとなることがわかる。さらにガラス転移温度が高いため、良好な耐熱性も有している。従って、前記ポリマーを、例えば、国際公開 W003/019252 号公報に記載の方法で延伸し、ファイバ化することで耐熱性が高く C-H 高調波振動吸収の非常に小さい、透明な光ファイバを得ることができる。

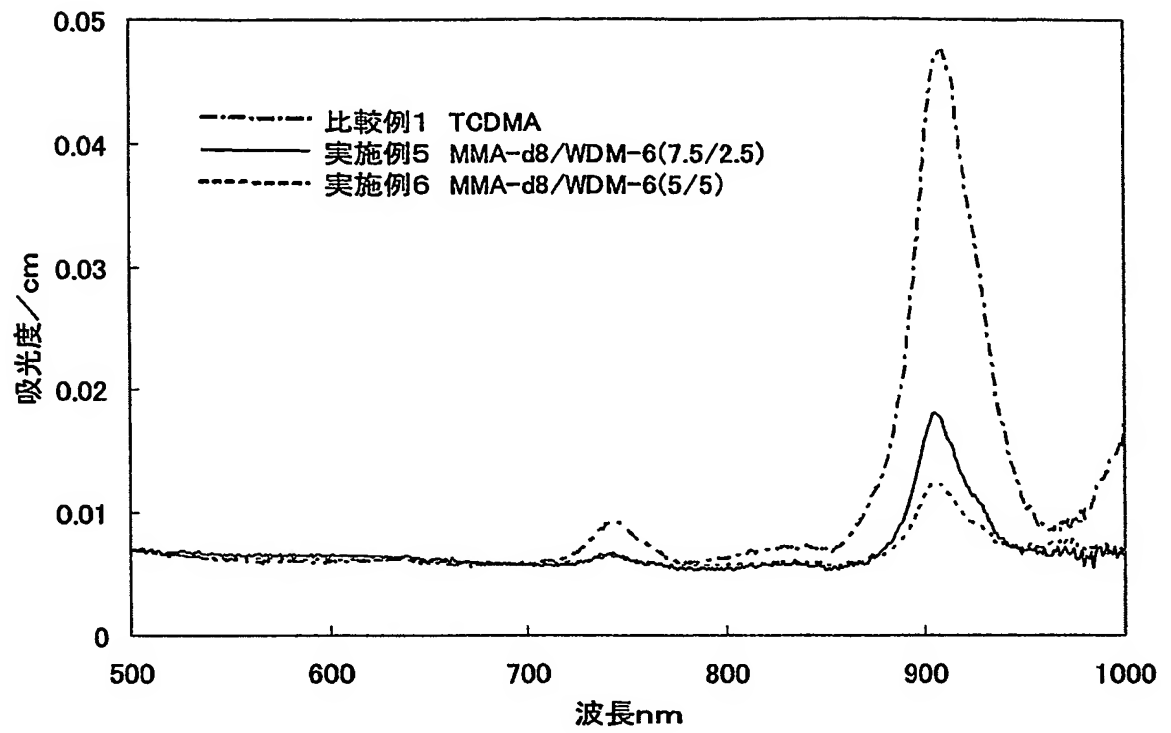
【図面の簡単な説明】

【0077】

【図 1】 実施例 5 及び 6 ならびに比較例 1 で測定されたポリマーロッドの近赤外吸収スペクトルの測定結果である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

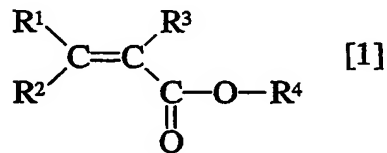
【要約】

【課題】 工業的に安価に製造可能で、重水素化率が高く、且つ伝送損失の低い光ファイバ用の原料として使用可能な重水素化（メタ）アクリル酸エステル及びポリマーを提供する。

【解決手段】 下記一般式〔1〕（式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して軽水素原子又は重水素原子を表し、 R^3 は軽水素原子、重水素原子又はメチル基 {但し、該メチル基の3つの水素原子は各々独立して軽水素原子又は重水素原子である} を表し、 R^4 はノルボルナン環と炭素数5～7の炭化水素環との縮合環からなる基であり、当該基が有する水素原子の少なくとも1つが重水素原子である）で表される化合物、及び該化合物を含有する重合性組成物を重合してなる重合体である。

一般式〔1〕

【化1】



【選択図】 なし

特願 2003-278950

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更新月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社

特願 2 0 0 3 - 2 7 8 9 5 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 5 2 3 0 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 1 番 2 号

氏 名

和光純薬工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.